

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-255515

(43) 公開日 平成9年(1997)9月30日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A61K 6/06 6/08			A61K 6/06 6/08	H

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全8頁)

(21) 出願番号	特願平8-68675	(71) 出願人	000175744 三金工業株式会社 栃木県大田原市下石上1382番11
(22) 出願日	平成8年(1996)3月25日	(72) 発明者	夕田 貞之 栃木県大田原市下石上1382-11 三金工業 株式会社内
		(72) 発明者	亀田 浩志 栃木県大田原市下石上1382-11 三金工業 株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 植木 久一

(54) 【発明の名称】 歯科用セメント組成物

(57) 【要約】

【課題】 従来のグラスアイオノマーセメントが備えた特長を有すると共に、その欠点である硬化速度や硬化物特性を高め、耐久性にも優れた歯科用セメント組成物を提供すること。

【解決手段】  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を主たるモノマー成分とする重合体もしくは共重合体、並びに水の存在下で金属キレートを形成する無機質粉末を必須成分とし、上記重合体もしくは共重合体が、該重合体もしくは共重合体を溶解し得る重合性モノマーに溶解して存在する、実質的に非水系の歯科用セメント組成物を開示する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を主たるモノマー成分とする重合体もしくは共重合体、並びに水の存在下で金属キレート形成する無機質粉末を必須成分とし、上記重合体もしくは共重合体が、該重合体もしくは共重合体を溶解し得る重合性モノマーに溶解して存在するものであることを特徴とする歯科用セメント組成物。

【請求項 2】 上記重合体もしくは共重合体が重合性モノマーに溶解した溶液に、上記無機質粉末が分散されたものである請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】 上記無機質粉末と、上記重合体もしくは共重合体が重合性モノマーに溶解した溶液を混合して使用するものである請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸が（メタ）アクリル酸であり、重合性モノマーが、分子中にヒドロキシ基を有するアルキル（メタ）アクリレートである請求項 1～3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】 上記重合体もしくは共重合体の重量平均分子量が 2,000～50,000 である請求項 1～4 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 6】 金属キレート形成する無機質粉末が、多価金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、リン酸塩および珪酸塩類よりなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 1～5 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 7】 珪酸塩類が、多価金属イオン浸出性ガラスである請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】 多価金属イオン浸出性ガラスが、フルオロアルミノシリケートガラスである請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】 他の成分として、前記重合性モノマーに対する重合開始剤を含むものである請求項 1～8 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 10】 他の成分として、（メタ）アクリル酸のリン酸エステルを含むものである請求項 1～9 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 11】 他の成分として、前記重合性モノマーと共重合する（メタ）アクリレートおよび／もしくはカルバメートを含むものである請求項 1～10 のいずれかに記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は歯科用セメント組成物に関し、詳細には、通常の水系歯科用セメント組成物と違って実質的に非水系であり、歯質に対する初期接着性、合着性、充填性に優れ、且つ硬化後においては優れた強度特性や耐水性を示す歯科用セメント組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 歯科用セメントとしては多くの種類のも

の化亜鉛とリン酸の反応を利用したリン酸セメント、酸化亜鉛とポリカルボン酸の反応を利用したポリカルボキシレートセメント、酸化亜鉛とユージノールとの反応を利用した酸化亜鉛ユージノールセメント、フルオロアルミノシリケートガラス粉末とポリカルボン酸との反応を利用したグラスアイオノマーセメントであり、中でもグラスアイオノマーセメントは最も好ましいものとして汎用されている。

【0003】 これらの歯科用セメントには夫々一長一短があり、必ずしも理想的なものとは言えない。例えば、リン酸亜鉛セメントは歯質に対する接着性がなくしかも硬化初期におけるリン酸の刺激があること、ポリカルボキシレートセメントは、硬化体の最終強度が低いこと、ユージノールセメントは強度が低く且つ口腔内での耐久性が劣るため、仮封・仮着に限定して用いられているが、ユージノール特有の刺激があること、等の欠点が指摘される。

【0004】 これらに対しグラスアイオノマーセメントは、生体親和性、歯質に対する接着性、口腔内での耐久性等に優れると共に、硬化体が半透明で審美性にも優れているなど、多くの特徴を有しているため、インレー、クラウン等の合着、う蝕窩洞内の充填、裏装、小窩洞溝への予防填塞など、幅広く活用されている。

【0005】 しかしながら、グラスアイオノマーセメントの最大の欠点は、練和直後の硬化初期に唾液等の水分に触れると硬化反応が疎外され、最終的に物性が劣化することである。即ちグラスアイオノマーセメントは、ポリカルボン酸とフルオロアルミノシリケートガラスから生じる多価金属とのキレート形成反応によって水の存在下で硬化反応を起こすものであり、従ってその反応には、金属イオンを放出させる為の水を必須とする反面、硬化系もしくは硬化物内に存在する水は、硬化速度や初期強度を高めるうえでマイナスにも作用する。しかも、水の存在下で硬化反応を進めると硬化体の表面が白濁するので、審美性においても好ましいことではない。

【0006】 そこで、こうしたグラスアイオノマーセメントの欠点を解消するための改良技術も種々開発されており、例えば有機質キレート剤の添加によって初期硬化速度を高める方法（特公昭 54-21858 号公報）、フルオロ錯塩の添加によって初期硬化速度を高める方法（特公昭 57-2210 号公報）、重合性不飽和化合物と重合触媒を配合することによって初期硬化速度を高める方法（特公平 6-27049 号公報）などが提案され、夫々それなりの効果を得ている様である。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記グラスアイオノマーセメントに限らず通常の歯科用セメントは、セメント粉末中の多価金属とポリカルボン酸との金属架橋反応を進めることの必要上いずれも水系ペーストとして使用されるため、前述の如く水の存在が硬化速度

や初期強度の向上に少なからず悪影響を及ぼし、期待されるほどの改質効果が発揮されない。

【0008】本発明はこの様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、従来のガラスアイオノマーセメントが備えた特長を有すると共に、その欠点である硬化速度や初期強度を高め、耐久性にも優れた歯科用セメント組成物を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決することのできた本発明の歯科用セメント組成物とは、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を主たるモノマー成分とする重合体もしくは共重合体（以下、カルボキシル基含有重合体と言うことがある）、並びに水の存在下で金属キレートを形成する無機質粉末（以下、金属キレート形成性無機粉末と言うことがある）を必須成分とし、上記カルボキシル基含有重合体が、該重合体を溶解し得る重合性モノマーに溶解して存在するものであるところにその特徴を有している。

【0010】この歯科用セメント組成物においては、上記カルボキシル基含有重合体が重合性モノマーに溶解した溶液に上記金属キレート形成性無機粉末が分散されたペースト状として実用化することもできるが、好ましいのは、上記無機質粉末を含むセメント粉末と、上記カルボキシル基含有重合体が重合性モノマーに溶解した溶液を含む液剤を準備しておき、これらを使用直前に混合して使用する方法である。

【0011】上記カルボキシル基含有重合体を構成する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸として特に好ましいのは（メタ）アクリル酸であり、これと組合せて用いられる好ましい重合性モノマーは、分子中にヒドロキシル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、例えばヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、あるいは（メタ）アクリル酸のモノ、ジ、トリ、ペンタエリスリトールエステル等が挙げられるが、中でも特に好ましいのはヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートである。本発明で使用される上記カルボキシル基含有重合体の好ましい分子量は、重量平均分子量で2,000～50,000の範囲である。

【0012】また上記で用いられる金属キレート形成性無機粉末の代表的なものとしては、多価金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、リン酸塩および珪酸塩類から選ばれる1種もしくは2種以上を使用することができ、これらの中でも珪酸塩に属する多価金属イオン浸出性ガラス、とりわけフッ素を溶出して歯牙の強化乃至保護作用を発揮するフルオロアルミノシリケートガラスが好ましいものとして挙げられる。

【0013】本発明の歯科用セメント組成物は、反応の初期過程で加熱することによって前記重合性モノマーの重合を開始させることも可能であるが、好ましくは、他の成分として重合性モノマーに対する重合開始剤（レドックス系重合開始剤を包含するラジカル重合開始剤や光増感剤）を含有させることによって光硬化性を与えたり、硬化反応速度をさらに高めることは、極めて有効である。

【0014】更に、本発明において初期強度の向上に寄与する必須の重合性成分は、前記カルボキシル基含有重合体を溶解し得る重合性モノマー、中でも分子中にヒドロキシル基を有するアルキル（メタ）アクリレートであるが、更に他の重合性成分として、上記重合性モノマーと共重合し得る（メタ）アクリル酸のリン酸エステルあるいはその他の（メタ）アクリレートおよび／もしくはカルバメート含有させ、初期硬化反応および初期強度を一段と高めることも有効である。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明者らは前述の様な従来技術の下で、金属キレート形成性無機粉末として多価金属化合物を使用し、カルボキシル基含有重合体との金属間架橋を活用して硬化物の強度を確保するタイプの歯科用セメント組成物の特徴を生かし、その欠点である硬化速度や硬化物特性等の改善を期して種々研究を進めてきた。

【0016】その結果、初期硬化速度および初期強度の向上には重合性モノマーの活用が有効であること、しかも該モノマーを、カルボキシル基含有重合体に対する反応性溶剤として活用し、セメント組成物を非水系ペーストとして使用できる様にすれば、水系セメント中の水分に起因する初期強度不足等の問題が見事に解決されることを知り、上記本発明の完成を見た。

【0017】即ち本発明においては、重合性モノマーを反応性溶剤として活用し、これにカルボキシル基含有重合体を溶解させて使用すると共に、これに、水の存在下で金属キレート形成性無機質粉末を混合せしめた、実質的に非水系セメントとしたところに基本思想を有しており、加熱処理により、好ましくは後述する様な重合開始剤の併用により、上記重合性モノマーを重合させることによって硬化特性を高めると共に初期強度の向上を図る。従って、本発明のセメント組成物を用いた硬化反応系には実質的に水が存在しておらず、溶剤あるいは分散剤として作用する重合性モノマーは、硬化初期の重合反応によって速やかに高分子化して消失するため、従来の水系セメントに比べて初期硬化速度および初期強度が著しく高められる。

【0018】一方上記からも明らかである様に、本発明のセメント組成物中には実質的に水が含まれていないため、金属キレート形成性無機粉末中に含まれる多価金属のイオン化が起こらず、従ってカルボキシル基含有重合体との金属架橋による強度アップも期待できなくなると

思われるかも知れない。ところが歯科用セメントは、口腔内で歯牙欠損部の充填等に使用されるもので、常に口腔内で唾液に含まれる水分に晒されており、セメント内へ水分が浸入してくるので、該水分によって金属キレート形成性無機粉末中の多価金属がイオン化してカルボキシル基含有重合体との間で金属架橋を起こす。即ち本発明では、初期硬化反応は実質的に水分が存在せず反応性溶剤（重合性モノマー）の重合によって速やかに進行し、その後口腔内でセメント内に浸入してくる水分の助けを借りて金属架橋による硬化反応が進行するので、それらが相まって、硬化反応速度や硬化物特性の向上が図られると共に、耐久性においても優れた特性を確保することができる。

【0019】以下、本発明に係る歯科用セメント組成物を構成する各成分について詳述する。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を主たるモノマー成分とする重合体もしくは共重合体（カルボキシル基含有重合体）とは、分子中にカルボキシル基と重合性2重結合を有するモノマーを主成分とする重合体であり、該モノマー成分の代表例としては、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、グルコン酸、アコニット酸、シトラコン酸、メサコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、3-ブテン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などが挙げられるが、これらの中でも特に好ましいのはアクリル酸である。これらの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸は単独で使用してもよく、あるいは2種以上を併用しても構わないが、本発明においては、これら $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸単位のカ

ルボキシル基含有重合体中に占める比率が50モル%程度以上、より好ましくは80モル%程度以上となる様にすることが望ましい。

【0020】上記 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸と必要により共重合することのできる共重合性モノマーの種類は特に制限されないが、代表的なものとしては、としては、メチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、グリセリル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、酢酸ビニル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2,2-ビス〔（メタ）アクリロキシポリエトキシフェニル〕プロパン（歯科分野では一般に2,6Eと呼ばれている）、2,2'-ビス

〔4-（3-（メタ）アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕プロパン（一般にBis-GMAと呼ばれる）、（メタ）アクリロニトリル、更にはそれらの各種置換体もしくは誘導体が例示される。

【0021】カルボキシル基含有重合体の好ましい分子量は、重量平均分子量で2,000~50,000；より好ましくは5,000~35,000の範囲であり、2,000未満の低分子量物ではセメント硬化物が強度不足になる嫌いがあり、一方50,000を超えて過度に高分子量になると、反応性溶剤として用いる重合性モノマーに対する溶解度が低下し、本発明の特徴を生かすことができなくなるからである。

【0022】該カルボキシル基含有重合体に対し溶剤として使用する重合性モノマーとしては、要するにカルボキシル基含有重合体を溶解し得るものであれば全て使用できるが、好ましいのは分子中にヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート系のモノマーであり、中でも（メタ）アクリル酸を主たるモノマー成分とする重合体もしくは共重合体に対して最も有効に利用できるのはヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートである。

【0023】次に金属キレート形成性無機粉末としては、水の存在下で多価金属イオンを生成し、前記カルボキシル基含有重合体中のカルボキシル基と金属架橋を形成することのできる多価金属化合物であって、歯科用セメント分野において所謂セメント粉末として公知の多価金属の酸化物、例えば酸化亜鉛、酸化ストロンチウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウムなど；水酸化物、例えば水酸化亜鉛、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなど；炭酸塩、例えば炭酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸アルミニウム、炭酸ストロンチウムなど；リン酸塩、例えばリン酸カルシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウムなど；珪酸塩類、例えば珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、ホウ珪酸アルミニウムなどが例示されるが、これらの中でも特に好ましいのは、珪酸塩類に属する多価金属イオン浸出性ガラス、例えばアルミノシリケートガラスであり、特にフッ素放出性のアルミノフルオロシリケートガラスが好ましいものとして推奨される。該アルミノフルオロシリケートガラスは、例えば米国特許第4775592号、同3814717号、同4360605号、同4376835号等に開示された方法によって製造することができる。

【0024】上記の無機質粉末は、平均粒子径が10 $\mu$ m程度以下の比較的小さな粒子であることが好ましい。粒子径の小さなものを使用すると、得られるセメントペーストが均質で緻密なものとなり、充填作業等に適したものが得られ易いばかりでなく、表面積が大きくなるため硬化性や硬化物の均質性も高まるからである。

【0025】本発明のセメント組成物は、上記のカルボキシル基含有重合体とこれを溶解する重合性モノマーおよび金属キレート形成性無機粉末を必須成分として含有するものであり、それらの好ましい配合組成は、カルボキシル基含有重合体：2~30重量%、より好ましくは5~20重量%、重合性モノマー：5~40重量%、より好ましくは10~30重量%、金属キレート形成性無

機粉末：30～90重量%、より好ましくは50～80重量%の範囲である。

【0026】このセメント組成物は、熱によって硬化させることも可能であるが、通常はラジカルを生成する公知の重合開始剤、例えばBPO等の過酸化物を併用することが望ましい。また最近では可視光線等の光によって硬化させることが多いので、該組成物に光硬化性を与えるため光重合開始剤を添加することが好ましい。光重合開始剤として特に好ましいのは、光増感作用の高いカンファーキノン、ベンジル、ピアセチル、9, 10-フェナントレンキノン、ナフトキノン等であり、中でも特に好ましいのはカンファーキノンである。上記重合開始剤の他の好ましい例として、少量の還元剤を併用したドックス系重合開始剤を挙げることができ、ここで用いられる好ましい還元剤は第3級アミン系還元剤であり、例えばN、N-ジメチルアミノ-p-トルイジン、ブチルジエタノールアミン、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、モルホリノエチルメタクリレート、エチル-p-(N、N-ジメチルアミノ)安息香酸、2-メタクリロキシエチル-p-(N、N-ジメチルアミノ)安息香酸、ジメチルアミノ安息香酸、あるいはそれらのエステル類が挙げられる。

【0027】また、上記以外に、重合促進剤として、芳香族スルフィン酸やスルホニル化合物（例えばp-トルエンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸ナトリウムなど）あるいは亜硫酸ナトリウムや亜硫酸カリウム等を使用することも有効である。

【0028】上記光重合開始剤、光増感剤、還元剤等の好ましい添加量は、それらを総合した開始剤全体としての量で、セメント組成物全量中に占める比率で0.2～5重量%、より一般的には0.5～2重量%の範囲である。

【0029】尚本発明を実施するに当たっては、上記成分に加え更に他の成分として、前記モノマー成分と共重合し得る（メタ）アクリル酸のリン酸エステルやその他の（メタ）アクリレート、カルバメートを含有させることによって、初期硬化特性や硬化物特性を更に高めることも有効である。

【0030】ここで用いられる（メタ）アクリル酸のリン酸エステルとしては、例えば（メタ）アクリロキシエチルリン酸、（メタ）アクリロキシプロピルリン酸、

（メタ）アクリロキシブチルリン酸、（メタ）アクリロキシペンチルリン酸、（メタ）アクリロキシヘキシルリン酸等のリン酸基含有（メタ）アクリレート誘導体が挙げられ、これらは下記一般式で示される。

$[CH_2=C(CH_3)-COO-R-(X)]_n-P(=O)(OH)_2$

（式中、Rは低級アルキル基、XはO、SまたはNH、mは0または1の整数、nは1または2の整数を表わす）

上記リン酸エステルの中でも特に好ましいのは（メタ）

アクリル酸のピロリン酸エステル、とりわけテトラ（メタ）アクリロキシエチルピロリン酸であり、これは例えば下記のような方法によって製造することができる。

【0031】2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート4モルとトリエチルアミン4モルとの混合物の無水ベンゼン溶液を、テトラクロロピロリン酸1モルの無水ベンゼン溶液に-15℃で激しく撹拌しつつ滴下し、0℃で2時間撹拌した後、室温で1時間撹拌する。次いでベンゼン相を抽出し、5%塩酸水溶液で洗浄してから炭酸ナトリウム水溶液で中和し水洗した後、ベンゼン相を単離して硫酸ナトリウムを用いて乾燥する。その後ベンゼンを減圧留去すると、無色油状のテトラ（メタ）アクリロキシエチルピロリン酸を得ることができる。

【0032】また、前記重合性モノマーと共重合し得るその他の（メタ）アクリレートとしては、メチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、グリセリル（メタ）アクリレート、トリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2, 2-ビス〔（メタ）アクリロキシエトキシフェニル〕プロパン、2, 2'-ビス〔4-（3-（メタ）アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕プロパン等が非限定的に例示される。

【0033】またカルバメートとしては、ジ-2-（メタ）アクリロキシエチル-ヘキサメチレンジカルバメート、ジ-2-（メタ）アクリロキシエチル-トリメチルヘキサメチレンジカルバメート、ジ-2-（メタ）アクリロキシエチル-ジメチルベンゼンジカルバメート、ジ-2-（メタ）アクリロキシエチル-ジメチルシクロヘキサンジカルバメート、メチレンビス-2-（メタ）アクリロキシエチル-4-シクロヘキシルジカルバメート、ジ-1-メチル-2-（メタ）アクリロキシエチル-ヘキサメチレンジカルバメート、ジ-1-メチル-2-（メタ）アクリロキシエチル-トリメチルヘキサメチレンジカルバメート、ジ-1-メチル-2-（メタ）アクリロキシエチル-ジメチルベンゼントリメチルヘキサメチレンジカルバメート、ジ-1-メチル-2-（メタ）アクリロキシエチル-ジメチルベンゼンジカルバメート、ジ-1-メチル-2-（メタ）アクリロキシエチル-ジメチルシクロヘキサンジカルバメート、メチレンビス-1-メチル-2-（メタ）アクリロキシエチル-4-シクロヘキシルカルバメート、ジ-1-クロロメチル-2-（メタ）アクリロキシエチル-ヘキサメチレンジカルバメート、ジ-1-クロロメチル-2-（メ

10

20

30

40

50

タ) アクリロキシエチルヘキサメチレンジカルバメート等が例示される。

【0034】これらのリン酸エステル、(メタ) アクリレート、カルバメートは、前記重合性モノマーの特性を阻害しない範囲でかなり広い範囲で配合することができるが、多過ぎるとカルボキシル基含有重合体の溶解を阻害することがあるので、好ましくは、前記重合性モノマー100重量部に対して60重量部程度以下に抑えることが望ましい。

【0035】本発明の歯科用セメント組成物は、前記カルボキシル基含有重合体とこれを溶解する重合性モノマーおよび金属キレート形成性無機質粉末、好ましくは更に重合開始剤、あるいは更に(メタ) アクリル酸のリン酸エステルや(メタ) アクリレートおよび/もしくはカルバメートを含有するものであり、その形態としては、それらの成分を均一に混合して1液型のペースト状で使用することも可能であるが、特に重合開始剤を配合したものでは、保存時に重合が進む可能性があり、冷暗所での保存が必要となる。従って好ましくは、カルボキシル基含有重合体を重合性モノマーに溶解した液剤、或はこれに(メタ) アクリル酸のリン酸エステル、(メタ) アクリレート、カルバメート等を配合した液剤と、金属キレート形成性無機粉末を含む粉材を別々に準備しておき、使用直前にこれらを混合すると共に重合開始剤を配合する方法が推奨される。

#### 【0036】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらは全て本発明の技術的範囲に包含される。

【0037】【アルミノフルオロシリケートガラスの製造】表1に示す比率で二酸化珪素、リン酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウムおよびフッ化アルミニウムを混合し、白金製するつぼ中1350℃で熔融し、次いで急冷した後ボールミルを用いて粉碎してから325メッシュの篩に通し、アルミノフルオロシリケートガラス粉末(以下、ガラス粉末という)を製造した。このガラス粉末100gに対し、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの4重量%エチルアルコール溶液50gを加えて1時間攪拌混合し、乾燥後110℃で30分間熱処理してシラン処理ガラス粉末を得、これを下記の実施例で反応性無機質粉末として使用した。

#### 【0038】

##### 【表1】

原 料	重量部
二酸化珪素	35.0
リン酸アルミニウム	7.0
水酸化アルミニウム	9.0
炭酸カルシウム	10.5
炭酸ストロンチウム	21.5
硝酸ストロンチウム	5.0
フッ化アルミニウム	25.0

【0039】尚、下記実施例で採用した各試験法は下記の通りである。

【圧縮強度】各実施例に記載した配合の練和物を用いて、直径4mm、高さ5mmの圧縮強度測定用硬化試験片を作成し、これを37℃の精製水に24時間浸漬した後、圧縮試験機によって圧縮強度を測定した。

【0040】【崩壊率】各実施例に記載した配合の練和物を用いて、直径20mm、厚さ1.5mmの崩壊率測定用硬化試験片を作成し、JIS T6603(1994)に準拠して崩壊率を測定した。

【0041】【フッ素放出量】各実施例に記載した配合の練和物を用いて、直径20mm、厚さ1.5mmのフッ素放出量測定用硬化試験片を2枚作成し、これをリン酸緩衝液5mlに37℃で24時間浸漬し、リン酸緩衝液中に放出されるフッ素イオン濃度をフッ素イオン電極を用いて測定した。

#### 【0042】実施例1

上記シラン処理ガラス粉末100gに、ジメチルアミノ安息香酸エチル(還元剤)0.2gを加えて混合し、セメント粉末とした。一方、平均分子量が30,000のポリアクリル酸20gを2-ヒドロキシエチルメタクリレート(重合性モノマー)80gに溶解した溶液に、カンファーキノン(光増感剤)0.4gを均一に溶解してセメント液とした。このセメント液1.0gを上記セメント粉末4.0gに加えて30秒間練和した。この練和物を用いて各試験片に応じた寸法に成形した後、可視光線重合器(三金工業社製の「サンキュアライト」)を用いて硬化させ、硬化物の圧縮強度、崩壊率およびフッ素放出量を測定した。

#### 【0043】実施例2

上記シラン処理ガラス粉末100gに、ジメチルアミノ安息香酸エチル0.2gおよびp-トルエンスルフィン酸ナトリウム(重合促進剤)1.0gを加えて混合し、セメント粉末とした。一方、平均分子量が30,000のポリアクリル酸20gを2-ヒドロキシエチルメタクリレート80gに溶解した溶液40gに、テトラメタクリロキシエチルピロリン酸20g、トリエチレングリコールジメタクリレート30g、ジメタクリロキシトリメチルヘキサメチレンジカルバメート10gおよびカンファーキノン0.4gを均一に溶解してセメント液とした。この



セメント液1.0gを上記セメント粉末4.0gに加えて30秒間練和した。この練和物を用いて各試験片に応じた寸法に成形した後、可視光線重合器（三金工業社製の「サンキュアライト」）を用いて硬化させ、硬化物の圧縮強度、崩壊率およびフッ素放出量を測定した。

#### 【0044】実施例3

平均分子量30,000のポリアクリル酸20gを2-ヒドロキシエチルメタクリレート80gに溶解した溶液50gに、トリエチレングリコールジメタクリレート40g、ジメタクリロキシトリメチルヘキサジカルバメート10g、カンファーキノン0.5gおよびジメチルアミノ安息香酸エチル0.5を、暗室中で攪拌溶解し、液剤混合物を調製した。この液剤混合物10gにシラン処理ガラス粉末40gを混合練和してペーストを作製し、このペーストを用いて、上記実施例1と同様にして各試験に応じた寸法の硬化試験片を作製し、圧縮強度、崩壊率およびフッ素放出量を測定した。

#### 【0045】実施例4

平均分子量30,000のポリアクリル酸20gを2-ヒドロキシエチルメタクリレート80gに溶解した溶液20gに、トリエチレングリコールジメタクリレート10g、2,2'-ビス[4-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン(Bis-GMA)5g、2,2'-ビス[メタクリロキシポリエトキシフェニル]プロパン(2.6E)35g、テトラメタクリロキシエチルピロリン酸30g、カンファーキノン0.8gおよびジメチルアミノ安息香酸エチル0.8を、暗室中で攪拌溶解し、液剤混合物を調製した。この液剤混合物10gにシラン処理ガラス粉末40gを混

合練和してペーストを作製し、このペーストを用いて、上記実施例1と同様にして各試験に応じた寸法の硬化試験片を作製し、圧縮強度、崩壊率およびフッ素放出量を測定した。

#### 【0046】比較例1

シラン処理する前のガラス粉末をセメント粉末とし、一方、平均分子量30,000のポリアクリル酸40gを精製水60gに溶解したものをセメント液とした。このセメント液1.0gを上記セメント粉末3.0gと共に30秒間練和し、各試験片に応じた寸法形状となる様に予備成形し、37℃、相対湿度100%の恒温槽中で1時間放置して硬化し、硬化物について圧縮強度、崩壊率およびフッ素放出量を測定した。

#### 【0047】比較例2

前記実施例1で用いたのと同じセメント粉末3.5gを、上記比較例1で用いたのと同じセメント液（水溶液）70gに2-ヒドロキシエチルメタクリレート20g、トリエチレングリコールジメタクリレート10gを混合溶解した溶液に、カンファーキノン0.4gを均一に溶解したものをセメント液として1.0g使用し、これらを30秒間練和し、以下実施例1と同様にして各試験片に応じた寸法形状となる様に予備成形し、37℃、相対湿度100%の恒温槽中で1時間放置して硬化し、硬化物について圧縮強度、崩壊率およびフッ素放出量を測定した。上記実施例および比較例で得た結果を、表2に一括して示す。

#### 【0048】

#### 【表2】

	圧縮強度 (Kg/cm <sup>3</sup> )	崩壊率 (%)	フッ素放出量 (μg/cm <sup>2</sup> )
実施例1	2,580	0.019	7.52
実施例2	2,725	0.015	7.62
実施例3	2,850	0.012	5.80
実施例4	3,210	0.009	5.55
比較例1	1,650	0.253	7.60
比較例2	1,830	0.196	6.15

【0049】表2より次の様に考えることができる。本発明の規定要件を満足する実施例1～4のセメント組成物を用いて得られる硬化物の圧縮強度はいずれも高い値を示しており、且つ崩壊率も小さく耐久性に優れたものであることが分かる。しかも、フルオロアルミノシリケートガラスの使用によって高いフッ素放出性を示すものとなり、歯科用として非常に優れた特性を発揮することが分かる。

【0050】これに対し、重合性モノマーを使用せず、

ポリアクリル酸を水溶液として使用した比較例1では、金属架橋による効果しか期待できず、しかも分散媒として水を使用しているため硬化物の圧縮強度が乏しく且つ崩壊率も高い。また比較例2は、従来の水性系で重合性モノマーの反応を強度向上に利用した例であるが、圧縮強度および崩壊率のいずれにおいても実施例に比べて格段に悪いことが分かる。

#### 【0051】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、力

ルボキシル基含有重合体と金属キレート形成性無機粉末を利用した金属架橋に加えて、重合性モノマーを反応性溶剤として活用した実質的に非水系の新たな構成とすることによって、初期硬化速度を高めることができ、また初期硬化後は口腔内の水分をうまく活用して金属キレ-

ト形成性無機粉末から多価金属イオンを溶出させてカルボキシル基含有重合体との金属架橋を進めることができ、硬化物の物性や耐久性を著しく高めることができる。